

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) RU (11) **2 625 205** (13) C1

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

[C22B 11/00 \(2006.01\)](#)[C22B 3/24 \(2006.01\)](#)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: прекратил действие, но может быть восстановлен (последнее изменение статуса:
28.01.2019)

(21)(22) Заявка: [2016110278](#), 21.03.2016(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
21.03.2016

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 21.03.2016

(45) Опубликовано: [12.07.2017](#) Бюл. № 20

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 2007172404 A1, 26.07.2007. US
2003190274 A1, 09.10.2003. WO 2005071121
A1, 04.08.2005. GB 2127001 A, 04.04.1984.
RU 2103394 C1, 27.01.1998. RU 2187566 C1,
20.08.2002.

Адрес для переписки:

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19,
УрФУ, Центр интеллектуальной
собственности, Поморцева Н.Ю.

(72) Автор(ы):

Холмогорова Анастасия Сергеевна (RU),
Неудачина Людмила Константиновна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
"Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н.
Ельцина" (RU)

(54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ С ПОМОЩЬЮ ПОЛИСИЛОКСАНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к способам извлечения микроколичеств благородного металла, такого как палладий, из разбавленных растворов. Способ извлечения палладия из многокомпонентных растворов включает перемешивание дитиооксимирированного полисилоксана с раствором, в котором при помощи ацетатной буферной системы создана кислотность среды в диапазоне pH 2.0-4.0, в течение 30 минут. В процессе сорбции происходит селективное отделение палладия от платины и других сопутствующих в растворе металлов. Способ позволяет повысить эффективность извлечения палладия за счет использования селективного сорбционного материала и создания оптимальных условий сорбции. 1 з.п. ф-лы, 3 ил., 1 табл., 2 пр.

Изобретение относится к области аналитической химии, а именно к способам извлечения микроколичеств благородных металлов, таких как платина и палладий из разбавленных растворов. Предлагаемое изобретение может быть использовано для очистки и выделения палладия в промышленных продуктах, близких по содержанию благородных металлов, а также в практике аналитических лабораторий при анализе сточных вод гидрометаллургических производств.

В настоящее время разработано множество сорбционных способов, предназначенных для извлечения палладия из многокомпонентных растворов.

Способы извлечения палладия из растворов с помощью органических сорбентов, включающие стадию озоления твердого остатка, известны с конца 19 века [RU 2102508, Франция 2294239, Адеева Л.Н. Миронов А.В. Сорбция платины (IV) и палладия (II) на хелатной смоле Purolite S920 // Вестн. Ом. ун-та. 2013. №4. С. 128-131. Мясоедова Г.В., Комозин П.Н. Комплексо-образующие сорбенты для извлечения и концентрирования платиновых металлов // Журн. неорг. химии. 1994. Т. 39, №2. С. 280-288]. Данные способы включают несколько стадий: сорбент помещают к раствору, содержащему ионы палладия и другие металлы; после сорбции сорбент отделяют от раствора фильтрованием и сжигают. Таким образом получают металл в чистом виде. К недостаткам указанных способов относится невозможность повторного использования сорбционных материалов вследствие их сжигания, в результате чего встает вопрос о существенных расходах, связанных с синтезом сорбентов в больших объемах.

Среди сорбционных материалов для извлечения и разделения ионов металлов интерес представляют сорбенты на основе оксида кремния: кремнеземы, силикагели и полисилоксаны. Достоинствами данных сорбентов являются термическая и химическая устойчивость, механическая прочность. Кроме того, важным достоинством кремнеземных матриц является их незначительная собственная каталитическая активность, что резко снижает вероятность протекания нежелательных побочных реакций, а также доступность и относительная дешевизна.

Для решения проблемы селективного выделения палладия из многокомпонентных растворов предложен способ, основанный на применении силикагеля, модифицированного меркаптогруппами [Лосев В.Н., Кудрина Ю.В., Мазняк Н.В., Трофимчук А.К. Применение силикагеля, химически модифицированного меркаптогруппами, для выделения, концентрирования и определения палладия спектроскопическими методами // Журнал аналитической химии. 2003. Т. 58, №2. С. 146-150; RU 2187566] и способ [RU 2426986], в котором в качестве сорбента используют силикагель, химически модифицированный дитиокарбаминатными группами. В указанных способах методика извлечения палладия заключается в количественной сорбции металла на силикагелях из солянокислых растворов. Определение содержания палладия осуществляют в фазе сорбента. Несмотря на относительно низкий предел обнаружения (0,01 мкг палладия на 0,1 г силикагеля) в качестве недостатка необходимо отметить отсутствие возможности перевода металла из твердой фазы в раствор.

В способе [RU 2103394] предложен метод сорбционного концентрирования палладия с использованием в качестве сорбента силикагеля, модифицированного аллилтиомочевинной или фенилтиомочевинной. Указанный способ состоит в том, что солянокислый раствор, полученный после стадии выщелачивания никелевого шлама (содержащий платиновые металлы), перемешивают с модифицированным силикагелем в течение 15 мин. При этом из раствора совместно с палладием извлекают и платину. Достоинством данного способа является высокая скорость извлечения металлов, что значительно уменьшает затраты времени. Однако в способе нет сведений о возможности элюирования металлов с поверхности сорбента, что подразумевает его использование только один раз.

В способе [RU 2354448] для извлечения палладия предложен кремнезем, модифицированный раствором 3-[2-(2-гидроксиэтилтио)-1-гидроксиэтокси]-пропилтриэтоксилана в бензоле. Достоинством данного способа извлечения металла является возможность осуществления десорбции палладия с поверхности сорбента с использованием солянокислого раствора тиомочевины. В качестве недостатка данного способа стоит указать низкую сорбционную емкость модифицированного кремнезема по палладию, которая достигает значения 66,2 мг/г.

Отличительной особенностью модифицированных полисилоксанов от иных кремнийорганических сорбентов является высокая обменная емкость, которая достигается за счет осуществления синтеза по "золь-гель" технологии. Близким по свойствам к предлагаемому сорбенту является полисилоксан, модифицированный макроциклическим полиэфиром цис-ди(аминоциклогексил)-18-краун-6 [F. Baia, G. Yea, G. Chenb, J. Weia, J. Wanga, J. Chena. Highly selective recovery of palladium by a new silica-based adsorbent functionalized with macrocyclic ligand // Separ. Purif. Tech. V. 106, №3. P. 38-46]. Преимуществом данного сорбента по сравнению с ранее указанными является более высокая сорбционная емкость по палладию, которая достигает 83,3 мг/г. В работе также отмечено, что практически полное извлечение металла происходит в течение 30 минут, а десорбцию осуществляют с применением

раствора тиомочевина. Несмотря на указанные достоинства, сорбционная емкость полисилоксана остается на достаточно низком уровне.

В качестве ближайшего аналога по способу извлечения палладия выбран способ [US 20070172404, Япония], в котором, в частности, предложен сорбент, полученный путем закрепления азот-содержащего циклического сульфида на матрице силикагеля. Указанный способ состоит в том, что палладий селективно извлекают на силикагеле из солянокислого раствора, в котором находятся другие металлы платиновой группы, такие как платина и родий. Для полного извлечения палладия необходимо, по меньшей мере, 60 минут, а десорбцию осуществляют с применением раствора тиомочевина.

В числе недостатков ближайшего аналога необходимо отметить следующее: во-первых, сложный и дорогостоящий процесс синтеза сорбента, который проводится в несколько стадий и при наличии термостатирующей установки, т.к. необходимо поддержание постоянства температуры: повышенной (40°C) и пониженной (0°C) для получения силикагеля с большим выходом (95,6%). Во-вторых, сорбционная емкость силикагеля по палладию невелика и составляет лишь 40 мг/г, вероятно, это может быть связано с низкой концентрацией сульфидных групп на поверхности сорбента, которая не превышает 1,9 ммоль/г.

Задачей изобретения является создание экспрессного, нетрудоемкого и селективного способа извлечения палладия. С целью поиска новых селективных сорбентов для концентрирования палладия был синтезирован дитиооксамидированный полисилоксан, позволяющий преодолеть указанные выше недостатки.

Для получения данного материала был использован метод синтеза, основанный на реакции переамидирования рубановодородной кислоты аминопропилполисилоксаном [Холмогорова А.С., Неудачина Л.К., Пузырев И.С., Пестов А.В. Сорбционное извлечение переходных металлов дитиооксамидированным полисилоксаном // Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87. В. 10. С. 1449-1456]. Данный полисилоксан был синтезирован по следующей схеме, представленной на фиг. 1.

Первая стадия синтеза заключалась в получении аминопропилполисилоксана в процессе совместного гидролиза аминопропилтриэтоксисилана (АПТЭС) и тетраэтоксисилана (ТЭС). Вторая стадия включала модифицирование аминогрупп полученного продукта дитиооксамидом.

Необходимо отметить, что для получения дитиооксамидированного полисилоксана использовался "золь-гель" метод, отличающийся тем, что процесс синтеза идет при комнатной температуре или при небольшом нагревании и не требует дополнительных катализаторов. Как было указано выше, данный метод позволяет получать сорбенты с высокой концентрацией функциональных групп.

Поставленная задача концентрирования палладия из многокомпонентных растворов решается благодаря тому, что в данном способе извлечения металла с помощью сорбента в качестве сорбционного материала выступает полисилоксановая матрица с высокой концентрацией привитых групп рубановодородной кислоты, которые обладают высоким сродством к палладию.

Отличительной особенностью предлагаемого способа является высокая скорость сорбционного процесса и высокая сорбционная емкость сорбента по палладию.

Техническим результатом является то, что палладий в полном объеме отделяется от ряда других сопутствующих в растворе металлов на дитиооксамидированном полисилоксане и уменьшается время, необходимое для извлечения металла.

Сущность предлагаемого способа заключается в следующем: к анализируемому раствору, содержащему палладий, платину и ряд других переходных и щелочноземельных металлов, добавляют ацетатную буферную систему (ацетат натрия и уксусную кислоту) с рН в диапазоне 2,0-4,0;

к 0,01 г дитиооксамидированного полисилоксана со степенью модифицирования 0,1 приливают 50,0 см³ приготовленного раствора и перемешивают в течение 30 минут. В процессе сорбции достигается практически полное (93%) извлечение палладия, в то время как платина и иные металлы остаются в растворе. По прошествии указанного времени сорбент отделяют от раствора фильтрованием, промывают дистиллированной водой и оставляют сушиться при комнатной температуре;

высушенный сорбент заливают 25,0 см³ 0,5% раствором тиомочевина в 1,0 М соляной кислоте. Данная процедура позволяет перевести палладий с поверхности сорбента в раствор.

Наличие причинно-следственной связи между совокупностью существенных признаков заявляемого объекта и достигаемым техническим результатом показано в таблице.

Причинно-следственная связь между совокупностью существенных признаков заявляемого объекта и достигаемым техническим результатом

Виды технического результата	Показатели фактические		Объяснение, за счёт чего (отличительный признак и/или их совокупность) стало воз- можным улучшение показателей предложенного объекта по сравнению с прототипом
	прототипа	заявляемого объекта	
Минимальное время, необхо- димое для из- влечения пал- ладия	60 мин	30 мин	Уменьшение времени сорбционного процесса связано с высоким средст- вом дитиооксамидных групп полисилоксана к палладию и высокой кон- центрацией их на поверх- ности сорбента.
Сорбционная емкость сор- бента по пал- ладию	40 мг/г	149 мг/г	Более высокое значение сорбционной емкости по- лисилоксана объясняется высокой концентрацией привитых групп, которая достигается в процессе синтеза сорбента.

Помимо вышеуказанного, достоинством данного способа является то, что количество сорбента, необходимое для проведения анализа, может быть уменьшено в несколько раз по сравнению с навеской, указанной в прототипе. Данный эффект наблюдается по причине высокой концентрации дитиооксамидных групп на поверхности сорбента. Необходимо также отметить, что существует возможность элюирования палладия с поверхности сорбента с использованием солянокислого раствора тиомочевина.

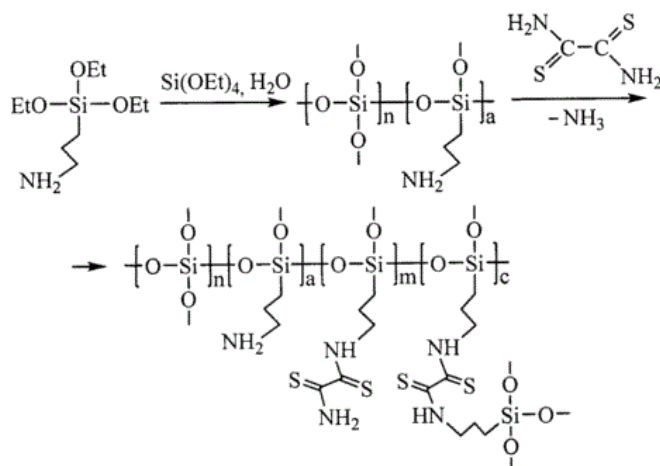
Возможность осуществления заявляемого способа показана следующими примерами.

Пример 1. В качестве исследуемого объекта был использован модельный раствор, содержащий помимо платины и палладия соли переходных и щелочноземельных металлов: меди, никеля, кобальта, кадмия, цинка, свинка, кальция, магния в эквивалентных количествах. Кислотность среды поддерживали при помощи ацетатного буферного раствора, значения pH 1 и 2 создавали путем добавления определенного количества концентрированной соляной кислоты в сорбционный раствор. Полученные результаты, представленные на фиг. 2, показывают, что в исследуемом диапазоне pH присутствующие в растворе металлы не мешают извлечению палладия. Необходимо отметить, что наименьшее извлечение платины наблюдается в растворах при pH меньше 4.0.

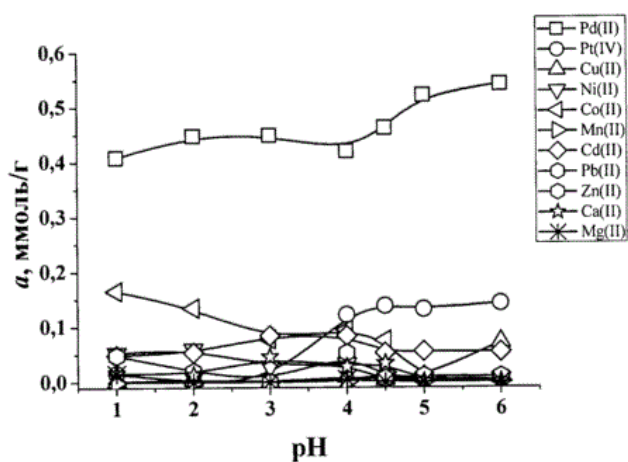
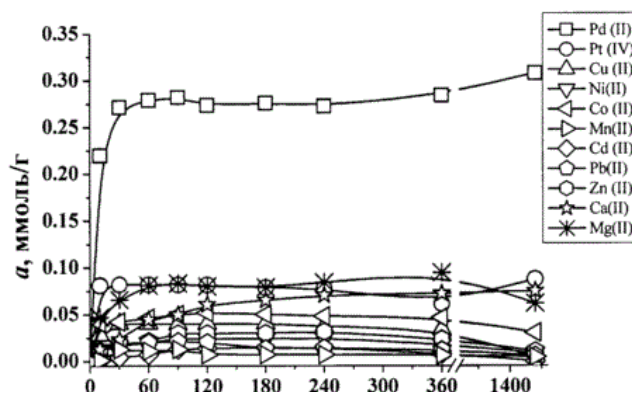
Пример 2. Раствор ацетатного буферного раствора с pH 3, содержащий все исследуемые ионы металлов (пример 1), перемешивали с навеской полисилоксана в течение определенного времени. На фиг. 3 представлены зависимости извлечения металлов от времени. Полученные результаты свидетельствуют о том, что для извлечения палладия достаточно, по меньшей мере, 30 минут.

Формула изобретения

1. Способ извлечения палладия из раствора с помощью сорбента, включающий концентрирование на сорбционном материале, отличающийся тем, что палладий концентрируют на дитиооксамидированном полисилоксане с добавлением ацетатной буферной системы, рН которой составляет величину в диапазоне от 2 до 4, при перемешивании раствора с сорбентом.
2. Способ по п. 1, в котором раствор перемешивают с сорбентом в течение, по меньшей мере, 30 минут.



Фиг. 1. Схема синтеза дитиооксамидированного полисилоксана

Фиг.2 – Влияние кислотности среды на сорбцию ионов металлов. Ацетатный буферный раствор; $g_{\text{сорб}} = 0,0100$ г; $C_{\text{Me}}^0 = (1+2)10^{-4}$ моль/дм³

t , мин

Фиг.3 – Интегральные кинетические кривые сорбции ионов металлов
дитиооксимирированным полисилоксаном. $C^0=(1\div2)\cdot 10^{-4}$ моль/дм³.
Ацетатный буферный раствор pH=3

2

ИЗВЕЩЕНИЯ

**ММ4А Досрочное прекращение действия патента из-за неуплаты в установленный срок
пошлины за поддержание патента в силе**

Дата прекращения действия патента: **22.03.2018**

Дата внесения записи в Государственный реестр: **22.01.2019**

Дата публикации и номер бюллетеня: [22.01.2019](#) Бюл. №03